



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 189 766
A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 86100256.6

Int. Cl.⁴: C 01 B 25/12

Anmeldetag: 10.01.86

Priorität: 28.01.85 DE 3502705

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.08.86 Patentblatt 86/32

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

Erfinder: Schimmel, Günther, Dr.
Ehrenstrasse 16
D-5042 Erftstadt(DE)

Erfinder: Kowalski, Werner
Am Ginsterberg 7
D-5354 Wellerswist(DE)

Erfinder: Heymer, Gero, Dr.
Fasanensue 12
D-5042 Erftstadt(DE)

Erfinder: Gradi, Reinhard, Dr.
Heimbacher Weg 27
D-5042 Erftstadt(DE)

Verfahren zur Verminderung der Reaktivität und zur Verbesserung des Fließverhaltens von Phosphorpentoxid.

Zur Verminderung der Reaktivität und zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Phosphorpentoxid temperiert man in der hexagonalen Modifikation vorliegendes Phosphorpentoxid 0,5 bis 8 Stunden bei Temperaturen von 200 bis 390°C.

EP 0 189 766 A2

5 Verfahren zur Verminderung der Reaktivität und zur
Verbesserung des Fließverhaltens von Phosphorpentoxid

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ver-
minderung der Reaktivität und zur Verbesserung des Fließ-
verhaltens von Phosphorpentoxid.

Phosphorpentoxid, welches industriell durch Verbrennen
von gelbem Phosphor mit getrockneten sauerstoffhaltigen
15 Gasen und Kondensation des dabei gebildeten dampfförmigen
Phosphorpentoxids hergestellt wird, existiert in drei
kristallinen Modifikationen, wobei die hexagonale Modifi-
kation, die sog. H-Form, unmittelbar bei der Kondensation
des dampfförmigen Phosphorpentoxids entsteht. Von der
20 orthorhombischen Modifikation gibt es eine stabile und
eine metastabile Form, wobei die stabile Form, die sog.
O'-Form, durch 24stündiges Erhitzen der hexagonalen Modi-
fikation auf 450°C erhältlich ist, während die metastabile
Form, die sog. O-Form, durch zweistündiges Erhitzen der
25 hexagonalen Modifikation auf 400°C im geschlossenen
System hergestellt werden kann. Die chemische Reaktivität
des Phosphorpentoxids nimmt ausweislich der Umsetzungsin-
tensität mit Wasser in der Reihenfolge H-Form, O'-Form,
O-Form ab (vergl. J. R. VAN WAZER: "Phosphorus and its
30 Compounds", Band I, 1958, Seiten 268, 269 und 276).

Häufig weist das industriell hergestellte hexagonale Phos-
phorpentoxid eine zu hohe Reaktivität auf. Diese hohe Reak-
tivität führt bei einem bedeutenden präparativen Einsatzge-
35 biet des Phosphorpentoxids, nämlich der Herstellung von
Phosphorsäureestern, häufig zu unerwünschten Nebenreaktio-
nen, die auf eine zu starke Wärmeentwicklung beim Eintrag
des Phosphorpentoxids in die Alkohole zurückzuführen sind.

2

Deshalb wird in der DE-PS 1 147 924 vorgeschlagen, ein mikrosphärisches Phosphorpentoxid der hexagonalen Modifikation, dessen Reaktivität zwischen der der normalerweise anfallenden hexagonalen Modifikation und einer der beiden reaktionsträgeren orthorhombischen Modifikationen des Phosphorpentoxids liegt, dadurch herzustellen, daß man einen heißen, Phosphorpentoxid enthaltenden Gasstrom durch eine dichte, turbulente Wirbelschicht aus Phosphor-
5 pentoxid-Teilchen leitet, wobei die Phosphorpentoxid-Teilchen bei einer Temperatur zwischen 90 und 175°C gehalten werden.

Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß zu seiner Durchführung ein aufwendiger Wirbelschicht-Kondensation-Apparat erforderlich ist. Darüber hinaus ist der Energieaufwand bei der Durchführung des Verfahrens dann besonders hoch, wenn in fester Form vorliegendes Phosphorpentoxid, welches bei allen Wand-Kondensations-Verfahren anfällt (vergl. US-PSen 3 598 525 und 4 219 533), erst in einen
15 Phosphorpentoxid-Gasstrom überführt werden muß.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein unter Verwendung eines einfachen Apparates durchführbares Verfahren anzugeben, welches die Verminderung der Reaktivität von hexagonalem Phosphorpentoxid in fester Phase unter
25 gleichzeitiger Verbesserung seines Fließverhaltens ermöglicht. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man in der hexagonalen Modifikation vorliegendes Phosphorpentoxid bei Temperaturen von 200 bis 390°C tempert.

30

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- a) man das Phosphorpentoxid 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Stunden, tempert;
 - b) man die Temperung in einer geschlossenen Reaktionszone durchführt;
- 35

- c) man in der Reaktionszone eine Schutzgasatmosphäre aufrechterhält;
- d) man die Temperatur kontinuierlich in einer bewegten Reaktionszone mit äußerer Wärmezufuhr durchführt.

5

Überraschenderweise wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch eine bloße Wärmebehandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur hexagonal/orthorhombisch ein in
10 der hexagonalen Modifikation vorliegendes Phosphorpentoxid erhalten, welches bei gleicher Korngröße und gleichem Röntgenspektrum eine wesentlich niedrigere Reaktivität und deutlich bessere Fließeigenschaften aufweist.

- 15 Das Verfahren gemäß der Erfindung kann in jedem beliebigen Apparat mit der Möglichkeit genügend großer Wärmeübertragung unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden. Diskontinuierlich kann die Temperatur in offenen Keramik- oder Metallgefäßen erfolgen, welche in
20 einem mit Schutzgas gespülten Ofen erhitzt werden, während bei der Anwendung druckdichter Behälter auf die Schutzgas-spülung verzichtet werden kann. Zur kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens eignen sich beheizte Drehrohre und Muldenknetter sowie beheizte Trogwärmetauscher mit
25 Transport- und Mischschnecke, wobei die Reaktionsräume dieser Apparate mit unter leichtem Überdruck stehendem Schutzgas beaufschlagt sein sollten.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbare End-
30 reaktivität des Phosphorpentoxids ist neben von Temperatur und Dauer der Temperatur auch von der Reaktivität des Ausgangsmaterials abhängig. Daher müssen die Reaktionsbedingungen der angestrebten Reaktivität von Fall zu Fall angepaßt werden.

35

Zur Bestimmung der Reaktivität wird ein Test durchgeführt, welcher in Anlehnung an das in der DE-PS 1 147 924 (Spal-

te 8, Zeilen 16 bis 32) beschriebene Verfahren ausgearbeitet wurde:

5 150 ml mit Phosphorpentoxid getrocknetes Kerosin (Aromatenanteil kleiner als 1 %) wird mit einer Temperatur von 22 bis 24°C in ein 500-ml-Dewargefäß eingefüllt und 20 g des zu testenden Phosphorpentoxids hinzugefügt. Die Mischung wird 30 s mit einem Kreuzblattrührer bei 600 Upm gerührt und anschließend unter weiterem Rühren 10 100 ml 2-Ethylhexanol mit einer Temperatur von 22 bis 24°C zugesetzt.

Die in der Suspension mit einem Fühler gemessene Temperatur wird auf einen x, y-Schreiber übertragen und gegen die Zeit aufgezeichnet. 15 Die Zeit t, welche zwischen dem Anstieg von 5 auf 30°C liegt, wird graphisch ermittelt und daraus der Reaktivitätskoeffizient

$$20 \quad R = \frac{25}{t} \quad \left[^\circ\text{C/s} \right]$$

errechnet.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

25

Beispiele 1 bis 3

Ein zu Verklumpungen und Wandverbackungen neigendes mikrokristallines hexagonales Phosphorpentoxid eines Herstellers 30 A mit einer Reaktivität von 3,7°C/s und einem Schüttgewicht von 680 g/l wurde in einem Porzellantiegel eine Stunde lang in einem elektrisch beheizten Ofen in Stickstoff-Atmosphäre auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. 35

Anschließend sind die Schüttgewichte der Phosphorpentoxid-

Proben unverändert, auch das Guinier-Diagramm zeigt nur die Linien der hexagonalen Modifikation. Das bei 300 und 350°C getemperte Phosphorpentoxid ist gut rieselfähig, es klumpt und staubt nicht. Die Reaktivitäten der drei Phosphorpentoxid-Proben sind in der Tabelle aufgeführt.

Beispiele 4 bis 6

Verschiedene hexagonale Phosphorpentoxid-Proben des Herstellers A, welche zum Verklumpen neigen, wurden in einem argongefüllten 500 ml-Stahlautoklaven auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen aufgeheizt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend sind die Schüttgewichte der Phosphorpentoxid-Proben unverändert und die Guinier-Diagramme zeigen nur die Linien der hexagonalen Modifikation. Alle Proben sind gut rieselfähig und verbacken nicht. Die Reaktivitäten der drei Phosphorpentoxid-Proben sind in der Tabelle aufgeführt.

20

Beispiel 7

Eine zum Verklumpen neigende Phosphorpentoxid-Probe eines Herstellers B wurde analog den Beispielen 4 bis 6 in einem Stahlautoklaven auf 300°C aufgeheizt und 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend ist die Phosphorpentoxid-Probe gut rieselfähig. Ihr Schüttgewicht ist unverändert und ihr Guinier-Diagramm zeigt nur die Linien der hexagonalen Modifikation.

30

Die Reaktivitäten der Phosphorpentoxid-Probe sind in der Tabelle aufgeführt.

Beispiel 8

35

2 kg Phosphorpentoxid vom Hersteller A mit einer Reaktivität $R = 3,2^{\circ}\text{C/s}$ wurden pro Stunde über eine verschlos-

- sene Dosierschnecke in die Stirnwand eines elektrisch beheizten Drehrohres (Länge: 160 cm, Durchmesser: 11 cm) aus rostfreiem Stahl eindosiert. In der gasdicht abgeschlossenen Anlage wurde über eine Tauchung ein Stickstoff-
- 5 Überdruck von etwa 300 Pa aufrechterhalten. Die im im Drehrohr befindlichen Phosphorpentoxid gemessene Temperatur betrug an der wärmsten Stelle 340°C . Das ausgetragene Phosphorpentoxid fiel in einen geschlossenen Stahlbehälter, welcher bei Bedarf entleert wurde.
- 10 Das ausgeschleuste Phosphorpentoxid ist gut rieselfähig und weist eine Reaktivität von $0,6^{\circ}\text{C/s}$ auf.

dei

Tabelle

Beispiel	Temperatur	Phosphorpentoxid		
		Hersteller	Reaktivität R (°C/s)	
			vorher	nachher
1	200	A	3,7	2,9
2	300	A	3,7	0,7
3	350	A	3,7	0,1
4	300	A	1,9	1,0
5	350	A	3,5	0,05
6	300	A	4,6	2,5
7	300	B	1,8	0,4

Verfahren zur Verminderung der Reaktivität und zur
Verbesserung des Fließverhaltens von Phosphorpentoxid

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verminderung der Reaktivität und zur Verbesserung des Fließverhaltens von Phosphorpentoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man in der hexagonalen Modifikation vorliegendes Phosphorpentoxid bei Temperaturen von 200 bis 390°C tempert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosphorpentoxid 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Stunden, tempert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperung in einer geschlossenen Reaktionszone durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Reaktionszone eine Schutzgasatmosphäre aufrechterhält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperung kontinuierlich in einer bewegten Reaktionszone mit äußerer Wärmezufuhr durchführt.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 189 766
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86100256.6

(51) Int. Cl.³: **C 01 B 25/12**

(22) Anmeldetag: 10.01.86

(30) Priorität: 28.01.85 DE 3502705

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.08.86 Patentblatt 86/32

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 04.01.89

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**
Ehrenstrasse 16
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: **Kowalski, Werner**
Am Ginsterberg 7
D-5354 Weilerswist(DE)

(72) Erfinder: **Heymer, Gero, Dr.**
Fasanenaue 12
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: **Gradl, Reinhard, Dr.**
Heimbacher Weg 27
D-5042 Erftstadt(DE)

(54) **Verfahren zur Verminderung der Reaktivität und zur Verbesserung des Fließverhaltens von Phosphorpentoxid.**

(57) Zur Verminderung der Reaktivität und zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Phosphorpentoxid tempert man in der hexagonalen Modifikation vorliegendes Phosphorpentoxid 0,5 bis 8 Stunden bei Temperaturen von 200 bis 390°C.

EP 0 189 766 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0189766

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 0256

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
X	US-A-2 907 635 (W.F. TUCKER) * Ansprüche 1, 2 *	1	C 01 B 25/12
D,A	DE-C-1 147 924 (STAUUFER CHEM)		
D,A	US-A-3 598 525 (H. HARNISCH)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
			C 01 B 25/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 06-10-1988	Prüfer KESTEN W.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1501 03.82 (P0403)